

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-245792

(43)公開日 平成8年(1996)9月24日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 77/14	NUG		C 0 8 G 77/14	NUG
C 0 8 L 83/04	LRX		C 0 8 L 83/04	LRX
H 0 1 L 21/312			H 0 1 L 21/312	C
// H 0 1 L 21/768			21/90	S

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平7-51202

(22)出願日 平成7年(1995)3月10日

(71)出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72)発明者 山本 茂之

尼崎市塚口本町八丁目1番1号 三菱電機  
株式会社中央研究所内

(72)発明者 西村 浩之

尼崎市塚口本町八丁目1番1号 三菱電機  
株式会社中央研究所内

(72)発明者 足達 廣士

尼崎市塚口本町八丁目1番1号 三菱電機  
株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 田澤 博昭 (外2名)

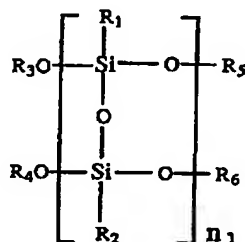
(54)【発明の名称】 シリコンラダーポリマー、シリコンラダーブレポリマーおよびそれらの製造方法

(57)【要約】

【目的】 高純度で高分子量のシリコンラダーポリマー、高純度のシリコンラダーブレポリマーおよびそれらの製造方法を得ることを目的とする。

【構成】 ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛、マグネシウム、マンガンおよび塩素の各含有量が1ppm以下、ウランおよびトリウムの各含有量が1ppb以下である。

【化8】



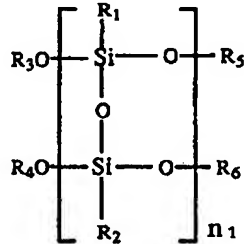
(式中、R<sub>1</sub> は水素原子を、R<sub>2</sub> は水素原子、低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を示し、R<sub>3</sub> , R<sub>4</sub> , R<sub>5</sub> , R<sub>6</sub> は水素原子または低級アルキル基を、

n<sub>1</sub> は6000~10000の自然数を示す)のシリコンラダーポリマーおよびその製造方法を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛、マグネシウム、マンガンおよび塩素の各含有量が1ppm以下であり、ウランおよびトリウム各含有量が1ppb以下である一般式(1)：

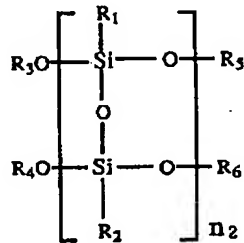
【化1】



(式中、R<sub>1</sub>は水素原子を、R<sub>2</sub>は水素原子、低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を示し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>は水素原子または低級アルキル基を、n<sub>1</sub>は600～10000の自然数を示す)で表されるシリコンラダーポリマー。

【請求項2】 ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛、マグネシウム、マンガンおよび塩素の各含有量が1ppm以下であり、ウランおよびトリウム各含有量が1ppb以下である一般式(2)：

【化2】



(式中、R<sub>1</sub>は水素原子を、R<sub>2</sub>は水素原子、低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を示し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>は水素原子または低級アルキル基を、n<sub>2</sub>は5～600の自然数を示す)で表されるシリコンラダープレポリマー。

【請求項3】 一般式(3)：R<sub>1</sub>SiOR<sub>2</sub>OR<sub>3</sub>OR<sub>4</sub>。

(式中、R<sub>1</sub>は水素原子を、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は低級アルキル基を示す)で表されるトリアルコキシシラン化合物または、前記一般式(3)で表されるトリアルコキシシラン化合物と

一般式(4)：R<sub>11</sub>SiOR<sub>2</sub>OR<sub>3</sub>OR<sub>4</sub>。

(式中、R<sub>11</sub>は低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は低級アルキル基を示す)で表されるトリアルコキシシラン化合物を有機溶媒に溶解し、塩化水素を含む超純水を用いて冷却下で加水分解した後、得られた加水分解物を超純水で洗浄することを特徴とする請求項2記載のシリコンラダープレポ

リマーの製造方法。

【請求項4】 一般式(5)：R<sub>12</sub>SiCl<sub>3</sub>。

(式中、R<sub>12</sub>は水素原子を示す)で表されるトリクロロシラン化合物または、前記一般式(5)で表されるトリクロロシラン化合物と

一般式(6)：R<sub>13</sub>SiCl<sub>3</sub>。

(式中、R<sub>13</sub>は低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を示す)で表されるトリクロロシラン化合物を有機溶媒に溶解し、超純水を用いて冷却下で加水分解した後、得られた加水分解物を超純水により洗浄することを特徴とする請求項2記載のシリコンラダープレポリマーの製造方法。

【請求項5】 請求項2記載のシリコンラダープレポリマーの有機溶媒溶液に求核試薬を添加して脱水縮合して得られた高分子量物を、溶解再沈法によって精製することを特徴とする請求項1記載のシリコンラダーポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、側鎖に水素原子を有する高純度のシリコンラダーポリマー、シリコンラダープレポリマーおよびそれらの製造方法に関するものである。この発明の高純度のシリコンラダーポリマーは半導体などの保護膜、層間絶縁膜などとして好適に使用できる。

【0002】

【従来の技術】従来から、シリコンラダーポリマーは、この分子構造に起因して耐熱性、電気絶縁性、耐薬品性に優れており、電子部品あるいは半導体装置などの保護膜、層間絶縁膜用材料として用いられている。

【0003】例えば特開昭60-124943号公報に従来のシリコンラダーポリマーの製造方法が示されている。この製造方法では、まず有機溶媒溶液中でトリエトキシシランを加水分解しその後減圧下重合させジメチルクロロシランで末端修飾した後、有機溶媒で精製してシリコンラダーポリマーを得る。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来のシリコンラダーポリマーの製造方法は以上のように構成されているので、得られたシリコンラダーポリマーには多量の不純物や副生成物が含まれているなどの問題点があった。これは、末端修飾後の精製が不十分であったり、加水分解後の反応を35℃という高温で行うなど不純物や副生成物が除去されにくい条件で製造されるためである。さらに、得られたシリコンラダーポリマーの分子量は10万以下にとどまり、厚膜形成は困難であるなどの問題点があった。

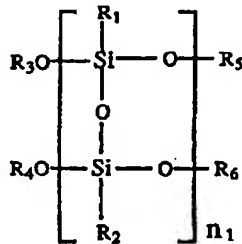
【0005】この発明は上記のような問題点を解消するためになされたもので、高純度で高分子量のシリコンラダーポリマーを得ることを目的としており、さらにこ

れを製造するための高純度のシリコンラダーブレポリマーおよびそれらの製造方法を得ることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明に係るシリコンラダーポリマーは、不純物の含有量が極めて少なく、一般式(1)：

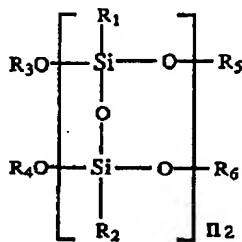
【化3】



(式中、 $R_1$  は水素原子を、 $R_2$  は水素原子、低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を示し、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  は水素原子または低級アルキル基を、 $n_1$  は600～10000の自然数を示す)で表されるものである。

【0007】請求項2の発明に係るシリコンラダーブレポリマーは、不純物の含有量が極めて少なく、一般式(2)：

【化4】



(式中、 $R_1$  は水素原子を、 $R_2$  は水素原子、低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を示し、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  は水素原子または低級アルキル基を、 $n_2$  は5～600の自然数を示す)で表されるものである。

【0008】請求項3の発明に係るシリコンラダーブレポリマーの製造方法は、

一般式(3)： $R_7SiOR_8OR_9OR_{10}$ 。

(式中、 $R_7$  は水素原子を、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$  は低級アルキル基を示す)で表されるトリアルコキシシラン化合物、または、これと

一般式(4)： $R_{11}SiOR_8OR_9OR_{10}$ 。

(式中、 $R_{11}$  は低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$  は低級アルキル基を示す)で表されるトリアルコキシシラン化合物を有機溶媒に溶解し、塩化水素を含む超純水を用いて冷却下で加水分解した後、得られた加水分解物を超純水で洗浄するものである。

【0009】請求項4の発明に係るシリコンラダーブレポリマーの製造方法は、

一般式(5)： $R_{12}SiCl_3$ ，

(式中、 $R_{12}$  は水素原子を示す)で表されるトリクロロシラン化合物、または、これと

一般式(6)： $R_{13}SiCl_3$ ，

(式中、 $R_{13}$  は低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を示す)で表されるトリクロロシラン化合物を有機溶媒に溶解し、超純水を用いて冷却下で加水分解した後、得られた加水分解物を超純水により洗浄するものである。

【0010】請求項5の発明に係るシリコンラダーブレポリマーの製造方法は、シリコンラダーブレポリマーの有機溶媒溶液に求核試薬を添加して脱水縮合し、得られた高分子量物を溶解再沈法によって精製するものである。以下に本発明をさらに詳細に説明する。

【0011】(高純度のシリコンラダーブレポリマーの製造)まず、原料について説明する。請求項3に係るシリコンラダーブレポリマーは、原料として、一般式(3)： $R_7SiOR_8OR_9OR_{10}$ 。(式中、 $R_7$  は水素原子を、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$  は低級アルキル基を示す)、および一般式(4)： $R_{11}SiOR_8OR_9OR_{10}$ 。(式中、 $R_{11}$  は低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$  は低級アルキル基を示す)で表されるトリアルコキシシラン化合物を用いて製造する。このトリアルコキシシラン化合物は、あらかじめ減圧下で窒素気流中で蒸留して精製したものが好ましい。これらの原料は、水分に対する反応性が低く、大気中に放置しても変化しにくい、加水分解および重縮合

もしにくいという特徴を有している。

【0012】一般式(3)： $R_7SiOR_8OR_9OR_{10}$ 。(式中、 $R_7$  は水素原子を、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$  は低級アルキル基を示す)で表されるトリアルコキシシラン化合物としては、例えば、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシランなどが挙げられるが、これらのみに限定されるものではない。

【0013】また、一般式(4)： $R_{11}SiOR_8OR_9OR_{10}$ 。(式中、 $R_{11}$  は低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$  は低級アルキル基を示す)で示されるトリアルコキシシランとしては、例えば、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、2-フェニルビニルトリメトキシシラン、2-フェニルビニルトリエトキシシラン、2-フェニルビニルトリプロポキシシラン、3-フェニルアリルトリメトキシシラン、3-フェニルアリルトリエトキシシラン、3-フェニルアリルトリプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリプロポキシシラン、メチルトリメ

トキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロボキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロボキシシラン、*n*-プロビルトリメトキシシラン、*n*-プロビルトリエトキシシラン、*n*-プロビルトリプロボキシシランなどが挙げられるが、これらのみに限定されるものではない。

【0014】また、請求項4に係る末端に水酸基を有する高純度シリコンラダープレポリマーは、原料として、一般式(5)： $R_{12}SiCl$ 、(式中、 $R_{12}$ は水素原子を示す)で表されるトリクロロシラン化合物を用いて製造する。このトリクロロシラン化合物はあらかじめ減圧下で窒素気流中で蒸留して精製したものが好ましい。精製したトリクロロシラン化合物は、空気中の湿気によって容易に加水分解し、塩化水素を発生してシリカとなるので、湿気を含む空气中に曝さないようにして取り扱うのが好ましい。

【0015】次に、製造方法について説明する。まず、一般式(3)、(4)、(5)および(6)で表されるトリアルコキシシラン化合物およびトリクロロシラン化合物を有機溶媒に溶解する。その有機溶媒溶液中の濃度については、通常有機溶媒溶液中において得られるシリコンラダープレポリマーの濃度が、0.01~0.3g/mlとなるように調整されるのが好ましい。かかるシリコンラダープレポリマーの濃度が0.01g/ml未満である場合、重合反応速度が遅くまた得られるシリコンラダープレポリマーは低分子量であるため、反応停止後に洗浄した加水分解有機溶媒溶液は有機層と水層に層分離しにくくなる。また、0.3g/mlを越える場合、共加水分解時に発生した熱が有効に発散しないために部分的な重合速度がもたらされ、シリコンラダープレポリマー中に不規則構造が導入されやすくなる。

【0016】上記有機溶媒としては加水分解物を溶解する非水系の有機溶媒が用いられる。かかる有機溶媒の具体例としては、例えば、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテルなどのエーテル類、キシレン、トルエン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素などが挙げられるが、これらの中では、電子工業用高純度薬品(ELグレード)が好ましく、また、1種または2種以上混合して用いるのが好ましい。

【0017】次に、請求項3に係るシリコンラダープレポリマーを製造する際、塩化水素を含有する超純水を滴下する。この超純水として、不純物をできる限り除いた比抵抗が $16M\Omega \cdot cm$ 以上の純水が用いられる。共加水分解時に用いられる塩化水素を含有する超純水とは、原料である一般式(3)および一般式(4)で表される化合物の混合物1モル部に対して0.02~0.23モル部の塩化水素(ELグレード)を含有する純水をいう。0.02モル部未満の塩化水素は脱水縮合反応の触媒として働く効果が低いので反応速度が遅い。また、

0.23モル部を越える場合、添加量に見合った触媒効果が得られないだけでなく、かえって脱水縮合反応の進行を阻害する傾向がある。

【0018】請求項4に係るシリコンラダープレポリマーの製造では、一般式(5)および(6)で表されるトリクロロシラン化合物を有機溶媒に溶解した有機溶媒溶液に、冷却下、超純水を滴下する。超純水は塩化水素を含有しても含有しなくてもよい。超純水の滴下量は、原料1モルに対して0.5~20モルがよい。

10 【0019】請求項3および請求項4に係るシリコンラダーポリマーの製造において、上記の有機溶媒溶液を冷却するとき、有機溶媒溶液の温度は、 $-30 \sim 30^{\circ}C$ 、特に $-20 \sim 25^{\circ}C$ となるよう調整するのが好ましい。温度が $-30^{\circ}C$ よりも低い場合、滴下した超純水が凝固し、加水分解が有効に進行しない。また、 $30^{\circ}C$ を越える場合、加えた塩化水素の発散が進行しやすくなるので加水分解が速やかに進行しない。なお、超純水を滴下し終えた後は、加水分解反応を完結するために、さらに2~5時間攪拌を継続するのが好ましい。

20 【0020】反応終了後は、反応液は有機溶媒層と水層の2層に分離する。次に、例えば、分液漏斗などを用いて下層の水層を除去し、シリコンラダープレポリマーを含む有機溶媒層を回収する。回収された有機溶媒層は、次に超純水によって洗浄するが、本発明はこの洗浄方法に限定されるものではなく、公知の種々の方法が用いられる。その一例を挙げれば、有機溶媒層を同容量の前記超純水と混合し、攪拌あるいは振とうした後、有機溶媒層を取り出す方法がある。かかる洗浄方法を採用した場合には、この洗浄の操作を3回以上繰返せば、シリコンラダープレポリマー中のナトリウムイオン、カリウムイオンをはじめ、多量に発生する塩素イオンが容易に取り除かれる。これらの不純物が除去されるのは、得られたシリコンラダープレポリマーが梯子型構造を有するものであり、不純物が分子内に取り込まれにくいためであると考えられる。なお、このシリコンラダープレポリマーは分子量が小さく、適当な溶媒を用いた通常の沈澱法によっては回収することができないので、溶媒を留去して乾固させ、粉末として回収するのが好ましい。

40 【0021】かくして、ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛、マグネシウム、マンガンおよび塩素の各含有量が1ppm以下であり、ウランおよびトリウムの各含有量が1ppb以下である重合度(n)が5~600の一般式(2)で示される高純度のシリコンラダープレポリマーが回収される。

50 【0022】(高純度高分子量のシリコンラダーポリマーの製造)一般式(1)において、重合度(n)が600~10000である高純度のシリコンラダーポリマーは、上記シリコンラダープレポリマーを含む有機溶媒溶液を、また、シリコンラダープレポリマーを粉

末として回収した場合はシリコンラダーポリマーを有機溶媒に溶解した有機溶媒溶液を、例えば、フッ素樹脂製攪拌棒、還流冷却器およびデンスタークトラップを備えた石英ガラス製フラスコに移す。次に、このフラスコ内に求核試薬を添加し、加熱することにより脱水縮合せしめて高分子量物を合成し、得られた高分子量物を溶解再沈法によって精製することにより、シリコンラダーポリマーが得られる。

【0023】上記有機溶媒としては、シリコンラダーポリマーを溶解しうる非水系の有機溶媒が用いられる。かかる有機溶媒の具体例としては、例えば、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテルなどのエーテル類、キシレン、トルエン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素などが挙げられるが、これらの中では、電子工業用高純度薬品（E Lグレード）が好ましく、また、1種または2種以上混合して用いるのが好ましい。

【0024】上記求核試薬としては、K、Na、Csなどの水酸化物があげられる。好ましくは、E Lグレードの水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどを用いるのがよい。求核試薬量は、シリコンラダーポリマーに対して0.01~5重量%、さらには0.05~3重量%であるのが好ましい。求核試薬量が0.01重量%未満である場合、触媒活性が小さくなってシリコンラダーポリマーの反応速度が小さくなり、また、5重量%を越える場合、求核試薬の存在で生じるシロキサン結合の解離が優先して、高分子量化しなくなる傾向がある。

【0025】次に、求核試薬を添加した有機溶媒層中で、シリコンラダーポリマーは加熱下、脱水縮合される。この際、加熱時間は、1時間以上であるのが好ましい。加熱時間が1時間よりも短い場合には、反応が進行しない場合がある。かくして、重合度（n）が600~10000である一般式（1）で示されるシリコンラダーポリマーが得られる。このポリマーの重合度（n）は、溶媒と触媒の種類およびそれらの使用量ならびに縮合反応時間を適宜選択することにより調整する。

【0026】なお、得られたシリコンラダーポリマーには求核試薬が不純物として微量ながら含有されているので、溶解再沈法によって精製する。溶解再沈法とは、不純物を含有する物質を良溶媒に溶解させた溶液を貧溶媒に徐々に滴下して再沈澱させる精製方法をいう。良溶媒としては、本発明においてはエーテル系の溶媒が用いられる。かかる良溶媒の代表例としてはテトラヒドロフランが挙げられる。なお、良溶媒は、あらかじめ蒸留され、ついで開孔径が0.5μmのフィルターでろ過されているのが好ましい。貧溶媒としては、本発明においては、アルコール系の溶媒が挙げられる。かかる貧溶媒の代表例としては、メチルアルコールが挙げられる。なお、貧溶媒としては、E Lグレードの高純度のものを用

いることが望ましい。

【0027】上記良溶媒は、シリコンラダーポリマーを含む反応溶液にシリコンラダーポリマーの濃度が2~15重量%となるように添加される。シリコンラダーポリマーの濃度が2重量%未満である場合、シリコンラダーポリマーが再沈しにくく、精製するのが困難となり、また15重量%を越える場合、濃度が高すぎて求核試薬が分子間に取り込まれ易くなるために、再沈させて精製することが困難となる傾向にある。

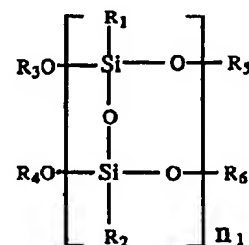
【0028】次に、良溶媒が添加されたシリコンラダーポリマーを含む反応溶液に、貧溶媒を徐々に滴下する。かかる貧溶媒は、反応溶液量に対して5~20倍となるように添加するのが好ましい。貧溶媒の容量が5倍未満である場合、不純物イオンを除去しにくくなり、また20倍を越える場合、溶媒が無駄となる。なお、良溶媒を徐々に滴下するのは、不純物イオンの除去を効率よくするためである。このように、貧溶媒に添加することにより沈澱し、回収したシリコンラダーポリマーは、さらに上記と同様にして良溶媒に溶解し、次いで貧溶媒に滴下して沈澱物として回収する。この精製の操作を3~5回繰り返すと求核試薬の含有量は1ppm以下となる。

【0029】得られたシリコンラダーポリマーを赤外分光法で分析したところ、このポリマーが梯子型構造を有することを示すSi-O-Siの非対称伸縮振動に帰属される吸収ピークが1135cm<sup>-1</sup>と1045cm<sup>-1</sup>に観測された。これによりこのポリマーがシリコンラダーポリマーであることが確認された。かくして、ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛および塩素の各含有量が1ppm以下であり、ウランおよびトリウムの各含有量が1ppb以下である重合度（n）が600~10000の一般式（1）で示される高純度シリコンラダーポリマーが得られる。このシリコンラダーポリマーは重量平均分子量が10万以上の高分子量である。

【0030】

【作用】請求項1の発明におけるシリコンラダーポリマーは、ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛、マグネシウム、マンガンおよび塩素の各含有量が1ppm以下、ウランおよびトリウムの各含有量が1ppb以下であり、一般式（1）：

【化5】

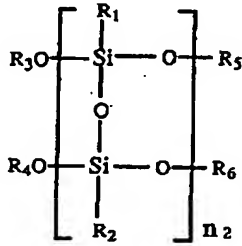


（式中、R<sub>1</sub>は水素原子を、R<sub>2</sub>は水素原子、低級アル

キル基、アルケニル基またはアリアル基を示し、 $R_1$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  は水素原子または低級アルキル基を、 $n_1$  は600~10000の自然数を示す)で表される。

【0031】請求項2の発明におけるシリコンラダーブレポリマーは、ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛、マグネシウム、マンガンおよび塩素の各含有量が1ppm以下、ウランおよびトリウム各含有量が1ppb以下であり、一般式(2)：

【化6】



(式中、 $R_1$  は水素原子を、 $R_2$  は水素原子、低級アルキル基、アルケニル基またはアリアル基を示し、 $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  は水素原子または低級アルキル基を、 $n_2$  は5~600の自然数を示す)で表される。

【0032】請求項3の発明におけるシリコンラダーブレポリマーの製造方法は、

一般式(3)： $R_7SiOR_8OR_9OR_{10}$ 。

(式中、 $R_7$  は水素原子を、 $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  は低級アルキル基を示す)で表されるトリアルコキシシラン化合物、または、これと

一般式(4)： $R_{11}SiOR_8OR_9OR_{10}$ 。

(式中、 $R_{11}$  は低級アルキル基、アルケニル基またはアリアル基を、 $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  は低級アルキル基を示す)で表されるトリアルコキシシラン化合物を有機溶媒に溶解し、塩化水素を含む超純水を用いて冷却下で加水分解した後、得られた加水分解物を超純水で洗浄する。

【0033】請求項4の発明におけるシリコンラダーブレポリマーの製造方法は、

一般式(5)： $R_{12}SiCl_3$ 。

(式中、 $R_{12}$  は水素原子を示す)で表されるトリクロロシラン化合物、または、これと

一般式(6)： $R_{13}SiCl_3$ 。

(式中、 $R_{13}$  は低級アルキル基、アルケニル基またはアリアル基を示す)で表されるトリクロロシラン化合物を

有機溶媒に溶解し、超純水を用いて冷却下で加水分解した後、得られた加水分解物を超純水により洗浄する。

【0034】請求項5の発明におけるシリコンラダーブレポリマーの製造方法は、シリコンラダーブレポリマーの有機溶媒溶液に求核試薬を添加して脱水縮合し、得られた高分子量物を溶解再沈法によって精製する。

【0035】

【実施例】

実施例1~7. 以下、この発明の一実施例を説明する。

10 表1に示す、原料である、種類(a)のトリアルコキシシラン化合物(一般式(3))と種類(b)のトリアルコキシシラン化合物(一般式(4))を減圧窒素気流下で蒸留した。これと、表1に示すELグレードの有機溶媒を、表1に示す配合量で配合し溶液を調整した。この溶液を、滴下漏斗、温度計および攪拌棒を取り付けた2Lの4つ口フラスコへ移し、表1に示す温度(加水分解温度)に冷却した。冷却および攪拌下で、表1に示す量の塩化水素を含む超純水を表1に示す量だけ徐々に滴下した。このときの発熱はあまり激しくなく、この滴下を1~2時間かけて行った。滴下終了後、3時間攪拌を継続し加水分解反応を完結させ、シリコンラダーブレポリマーを得た。このブレポリマーの溶液を分液漏斗に移し静置して2層に分離させた。下層の水層を除去し、シリコンラダーブレポリマーを含む有機層を回収した。この有機層に有機層と同体積の超純水を加えて振とうして洗浄した。この操作を5回繰り返した。イオンクロマトグラフィー分析装置(横河辰電機(株)製、品番：IC-500)により、洗浄後のシリコンラダーブレポリマーに含有された不純物量を分析したところ、実施例1~7で得られたシリコンラダーブレポリマー中の塩素イオンの含有量はいずれも1回目の洗浄後では約1000ppm、3回目の洗浄後では1ppm以下であった。また、カリウムイオン濃度も洗浄に伴い減少し、3回目の洗浄後には、1ppm以下であった。3回洗浄した後のシリコンラダーブレポリマーの不純物含有量を表2に示す。表2に示すように、このシリコンラダーブレポリマーの不純物含有量は、ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛および塩素が1ppm以下であり、ウランおよびトリウムが1ppb以下であった。

40 【0036】

【表1】

11

12

実施例	溶媒		原料			加水分解条件		
	種類	量 (ml)	種類 (a)	種類 (b)	量 (a/b) g	温度 (°C)	超純水 (ml)	塩化水素 mol 比
1	ジエチル エーテル	811	トリエトキシ シラン	エチルトリ エトキシシラン	100/50	-10	150	0.05
2	トルエン	1000	トリエトキシ シラン	メチルトリ エトキシシラン	95/60	-20	180	0.15
3	メチルイソ ブチルケトン	900	トリエトキシ シラン		100/0	-20	210	0.02
4	キシレン	1600	トリエトキシ シラン	n-プロピルトリ エトキシシラン	50/105	5	150	0.08
5	ベンゼン	830	トリエトキシ シラン	フェニルトリ エトキシシラン	120/60	0	170	0.23
6	キシレン	790	トリエトキシ シラン	ビニルトリ エトキシシラン	80/75	10	300	0.12
7	メチルイソ ブチルケトン	670	トリエトキシ シラン	エチルトリ エトキシシラン	125/25	25	250	0.2

【0037】次に、実施例1～7で得られた各シリコーンラダープレポリマーの重量平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（日本分光（株）製、品番：TRI-ROTAR-）により測定した。その結果\*

\*を表2に示す。

【0038】

【表2】

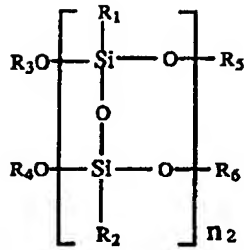
実施例	重量平均 分子量	不純物含有量 (ppm)								不純物含有量 (ppb)	
		Na	K	Cl	Fe	Cu	Pb	Mg	Mn	U	Th
1	9300	0.98	0.95	0.74	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
					以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
2	12000	0.75	0.89	0.79	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
					以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
3	2000	0.91	0.97	0.92	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
					以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
4	13600	0.88	0.84	0.89	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
					以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
5	8700	0.79	0.78	0.76	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
					以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
6	31000	0.74	0.88	0.79	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
					以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
7	9500	0.68	0.82	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
					以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下

【0039】さらに、実施例1～7で得られた各シリコーンラダープレポリマーの構造を赤外分光法（日本分光（株）製、品番：FT/IR-111型）で調べたところ、 $1100\text{ cm}^{-1}$ 付近にシロキサン結合のダブルピー

クが見られる（ジャーナルオブ ポリマーサイエンス（1963年刊）、C-1巻、83頁）ことから、これらのシリコーンラダープレポリマーはいずれも一般式

(2)：

【化7】



(式中、 $R_1$  は水素原子を、 $R_2$  は水素原子、低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を示し、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  は水素原子または低級アルキル基を、 $n_2$  は5～600の自然数を示す)で表される構造を有することが確認された。

\*

比較例	溶媒		原料			加水分解条件		
	種類	量 (ml)	種類 (a)	種類 (b)	量 (a/b) g	温度 (°C)	超純水 (ml)	塩化水素 mol 比
1	キシレン	950	トリエトキシシラン	エチルトリエトキシシラン	100/65	-50	180	0.12
2	ジエチルエーテル	700	トリエトキシシラン	メチルトリエトキシシラン	120/30	40	210	0.05
3	キシレン	550	トリエトキシシラン	エチルトリエトキシシラン	95/55	-50	220	0.1
4	メチルイソブチルケトン	1250	トリエトキシシラン	n-プロピルトリエトキシシラン	115/40	40	150	0.07

【0042】実施例8～14. 実施例1～7の方法にしたがって、表4に示すように、種類(a)と種類(b)のトリアルコキシシラン化合物を所定の配合量用いて高純度のシリコーンラダブレポリマーを合成した。このシリコーンラダブレポリマーを含む溶液を、テフロン攪拌棒、デーンスタークトラップおよび温度計をつけた石英ガラス製2Lの4つ口フラスコに移した。求核試薬

として、メタノール(ELグレード)に溶解した濃度0.1g/mlのKOH溶液を、表4に示すように、触媒として所定量添加して、所定の温度で加熱して所定の時間脱水縮合反応を行った。

【0043】

【表4】

\*【0040】比較例1～4. 配合量と加水分解温度を表3に示すようにしたほかは、実施例1～7と同様にし、表3に示す種類(a)と種類(b)のトリアルコキシシラン化合物を加水分解した。比較例1、3では、加水分解温度が-50℃と低いため、滴下した超純水は凝固して加水分解反応が進行せず、分子量がきわめて小さかった。また比較例2、4では、加水分解温度が40℃と高いため、超純水と共に滴下する塩化水素の蒸発が激しく、この場合も加水分解反応は進行しなかった。したがって、溶液は水洗によって精製することはできなかった。

【0041】

【表3】



実施例	溶媒		原料			加水分解条件			加熱条件		
	種類	量 (ml)	種類 (a)	種類 (b)	量 (a/b) g	温度 (°C)	超純水 (ml)	塩化水素 mol 比	試薬重量 %	加熱時間 (h)	温度 (°C)
8	ジエチル エーテル	650	トリエトキシ シラン	メチルトリ エトキシシラン	80/80	-20	160	0.05	1	10	40
9	トリエン	1500	トリエトキシ シラン	メチルトリ エトキシシラン	100/10	-5	150	0.02	0.2	5	80
10	ジエチル エーテル	700	トリエトキシ シラン	n-プロピルトリ エトキシシラン	125/80	0	200	0.23	0.1	2	40
11	メチルイソ ブチルケトン	1000	トリエトキシ シラン		150/0	-20	150	0.1	0.05	3	80
12	トリエン	800	トリエトキシ シラン	フェニルトリ エトキシシラン	100/50	10	170	0.15	0.15	20	60
13	キシレン	950	トリエトキシ シラン	ジメチルトリ エトキシシラン	80/60	-10	130	0.12	0.21	8	100
14	メチルイソ ブチルケトン	700	トリエトキシ シラン	エチルトリ エトキシシラン	70/50	25	200	0.08	0.2	8	100

【0044】所定の時間反応させた溶液は放冷後、ポリマー成分含有量が表5に示す濃度となるように精製したテトラヒドロフランを加え、充分に攪拌して溶液とした後、10倍量のメチルアルコール（E.L.グレード）に滴下し、高分子量のシリコンラダーポリマーの沈澱物を回収した。沈澱物を乾燥後、前述したのと同じ所定の濃\*

\*度のテトラヒドロフラン溶液とし、沈澱させてシリコンラダーポリマーを回収した。この操作を4回繰り返した。

【0045】

【表5】

実施例	含有量 (重量%)	重量平均 分子量	不純物含有量 ( p p m )								不純物含有量 ( p p b )	
			Na	K	Cl	Fe	Cu	Pb	Mg	Mn	U	Th
8	12	684000	0.95	0.79	0.86	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
9	10	876000	0.89	0.91	0.87	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
10	2	196000	0.89	0.85	0.96	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
11	8	528000	0.82	0.98	0.92	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
12	10	129000	0.65	0.73	0.94	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
13	12	109000	0.87	0.89	0.81	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
14	15	351000	0.84	0.85	0.72	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下

【0046】このようにして合成した高分子量シリコンラダーポリマーの重量平均分子量をゲルパーミエーシ

ョンクロマトグラフィー（日本分光（株）製、品番：TRI-ROTAR-）により測定した。また、ナトリウ

ムイオン、カリウムイオン、鉄イオン、銅イオン、鉛イオン濃度を原子吸光分析装置（島津製作所（株）製、品番：IC-500）で、塩素イオン濃度をイオンクロマトグラフィー分析装置（横河北辰電機（株）製、品番：IC-500）で、放射性元素のウラン、トリウムの各濃度を分光蛍光光度計（日立製作所（株）製、品番：MPF-4）で分析した。これらの結果を表5に示す。表5から明らかなように高純度のシリコンラダーポリマーが得られた。また、不純物イオン濃度は再沈回数の増加に伴い減少した。

【0047】実施例15～21。実施例1～7の方法にしたがって、表6に示すように、種類（c）のトリクロ\*

\*ロシラン化合物（一般式（5））と種類（d）のトリクロロシラン化合物（一般式（6））を所定の配合量用いて高純度のシリコンラダーポリマーを合成した。このシリコンラダーポリマーを含む溶液を、テフロン攪拌棒、デーンスタークトラップおよび温度計をつけた石英ガラス製2Lの4つ口フラスコに移した。求核試薬として、メタノール（ELグレード）に溶解した濃度0.1g/mlのKOH溶液を、表6に示すように、触媒として所定量添加して、所定の温度で加熱して所定の時間脱水縮合反応を行った。

【0048】

【表6】

実施例	溶媒		原料			加水分解条件		加熱条件		
	種類	量 (ml)	種類 (c)	種類 (d)	量 (c/d) g	温度 (°C)	超純水 (ml)	試薬重量 %	加熱時間 (h)	温度 (°C)
15	ジエチル エーテル	1000	トリクロロ シラン	メチルトリ クロロシラン	90/50	-20	160	0.05	5	40
16	トリエチル エーテル	550	トリクロロ シラン	エチルトリ クロロシラン	80/80	-10	150	0.08	20	60
17	メチルイソ ブチルエーテル	680	トリクロロ シラン	n-プロピルトリ クロロシラン	125/80	0	200	3	10	80
18	キシレン	1200	トリクロロ シラン		150/0	-5	170	1.5	5	50
19	ベンゼン	1500	トリクロロ シラン	フェニルトリ クロロシラン	100/50	-10	190	1.2	2	60
20	キシレン	820	トリクロロ シラン	ビニルトリ クロロシラン	80/60	10	250	0.07	10	室温
21	トリエチル エーテル	670	トリクロロ シラン	エチルトリ クロロシラン	130/100	25	155	0.2	10	50

【0049】所定の時間反応させた溶液は放冷後、ポリマー成分含有量が表7に示す濃度となるように精製したテトラヒドロフランを加え、充分に攪拌して溶液とした後、10倍量のメチルアルコール（ELグレード）に滴下し、高分子量のシリコンラダーポリマーの沈澱物を回収した。沈澱物を乾燥後、前述で用いたものと同じ所

定の濃度のテトラヒドロフラン溶液とし、沈澱させてシリコンラダーポリマーを回収した。この操作を4回繰り返した。

【0050】

【表7】

実施例	含有量 (重量%)	重量平均 分子量	不純物含有量 (ppm)								不純物含有量 (ppb)	
			Na	K	Cl	Fe	Cu	Pb	Mg	Mn	U	Th
15	15	684000	0.74	0.72	0.85	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
16	10	521000	0.95	0.95	0.92	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
17	5	169000	0.92	0.81	0.68	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
18	2	465000	0.88	0.73	0.79	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
19	6	171000	0.69	0.85	0.76	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
20	8	109000	0.78	0.88	0.94	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
21	11	264000	0.9	0.82	0.88	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1
						以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下

【0051】このようにして合成した高分子量シリコーンラダーポリマーの重量平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（日本分光（株）製、品番：TRI-ROTAR）により測定した。また、ナトリウムイオン、カリウムイオン、鉄イオン、銅イオン、鉛イオン濃度を原子吸光分析装置（島津製作所（株）製、品番：IC-500）で、塩素イオン濃度をイオンクロマトグラフィー分析装置（横河北辰電機（株）製、品番：IC-500）で、放射性元素のウラン、トリウム各濃度を分光蛍光光度計（日立製作所（株）製、品番：MPF-4）で分析した。これらの結果を表7に示す。表7から明らかなように高純度のシリコーンラダーポリマ

ーが得られた。また、不純物イオン濃度は再沈回数の増加に伴い減少した。

【0052】比較例5～8. 比較例1～4の方法にしたがって、表8に示す種類（c）と種類（d）のトリクロロシラン化合物を加水分解した。得られた加水分解物は、低分子量のために水洗によっては精製することはできず、そのまま表8に示す量のKOHを触媒として添加し、所定時間加熱して脱水縮合反応を行った。加水分解物はわずかに重合したので、水洗によって精製したが、表9に示すように不純物含有量が高かった。

【0053】

【表8】

比較例	溶媒		原料			加水分解条件			加熱条件	
	種類	量 (ml)	種類 (c)	種類 (d)	量(c/d)g	温度 (°C)	超純水 (ml)	試薬重量 %	加熱時間 (h)	温度 (°C)
5	キシレン	2000	トリクロロ シラン	メチルトリ クロロシラン	100/50	-20	150	0.05	20	80
6	ジエチル エーテル	1650	トリクロロ シラン	n-ブチルトリ クロロシラン	150/100	-30	120	0.15	5	40
7	トルエン	950	トリクロロ シラン	n-ブチルトリ クロロシラン	95/40	-40	170	1	2	100
8	メチルイソ ブチルケトン	1200	トリクロロ シラン	エチルトリ クロロシラン	80/40	-30	210	1.5	10	100

比較例	重量平均 分子量	不純物含有量 (ppm)								不純物含有量 (ppb)	
		Na	K	Cl	Fe	Cu	Pb	Mg	Mn	U	Th
5	4600	0.98	3	1.5	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.5	1.5
				以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
6	8100	0.95	1.5	1.5	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.5	1.5
				以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
7	5100	0.97	2.1	1.5	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.5	1.5
				以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
8	4300	0.94	1.2	1.5	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.5	1.5
				以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下

【0055】表1～表9の結果より、実施例1～21では、比較例1～8に比べ、ナトリウム、カリウム、塩素、鉄、銅、鉛、マグネシウム、マンガン、ウランおよびトリウムなどの不純物の含有量がきわめて少ない高純度で、かつ高分子量のシリコーンラダーポリマーが得られたことがわかる。

【0056】

【発明の効果】以上のように、請求項1の発明によれば、ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛、マグネシウム、マンガンおよび塩素の各含有量が1ppm以下、ウランおよびトリウムの各含有量が1ppb以下であり、重合度(n)が600～10000となるように構成したので、高純度で高分子量のシリコーンラダーブレポリマーが得られる効果がある。したがって、半導体の表面保護膜、層間絶縁膜などに好適に使用することができ、半導体素子の信頼性向上に寄与できる効果がある。

【0057】請求項2の発明によれば、ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛、マグネシウム、マンガンおよび塩素の各含有量が1ppm以下、ウランおよびトリウムの各含有量が1ppb以下となるように構成したので、高純度のシリコーンラダーブレポリマーが得られる効果が

ある。

【0058】請求項3の発明によれば、一般式(3)のトリアルコキシシラン化合物または一般式(3)の化合物と一般式(4)のトリアルコキシシラン化合物を有機溶媒に溶解し、塩化水素を含む超純水を用いて冷却下で加水分解した後、得られた加水分解物を超純水で洗浄するように構成したので、高純度のシリコーンラダーブレポリマーが得られる効果がある。

【0059】請求項4の発明によれば、一般式(5)のトリクロロシラン化合物または一般式(5)の化合物と一般式(6)のトリクロロシラン化合物を有機溶媒に溶解し、超純水を用いて冷却下で加水分解した後、得られた加水分解物を超純水により洗浄するように構成したので、高純度のシリコーンラダーブレポリマーが得られる効果がある。

【0060】請求項5の発明によれば、高純度のシリコーンラダーブレポリマーの有機溶媒溶液に求核試薬を添加して脱水縮合して得られた高分子量物を、溶解再沈法によって精製するように構成したので、高純度で高分子量のシリコーンラダーポリマーが得られる効果がある。